

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/13305



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

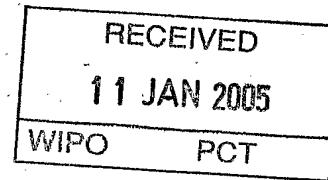
Aktenzeichen: 10 2004 014 764.7

Anmeldetag: 26. März 2004

Anmelder/Inhaber: Wella Aktiengesellschaft, 64295 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Haarfärbemittel mit Küpenfarbstoffen

IPC: A 61 K, A 61 Q, C 09 B



Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag:

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Agurks

B e s c h r e i b u n g

Haarfärbemittel mit Küpenfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel und Verfahren zum Färben von Haaren, insbesondere menschlichen Haaren mit sogenannten Küpenfarbstoffen.

Küpenfarbstoffe finden zwar eine weite Verwendung bei der Färbung von cellulosischen Fasermaterialien; für tierische Fasern, wie zum Beispiel Wolle oder Haare werden sie hingegen nur sehr selten angewandt, da diese den erforderlichen sehr hohen pH-Wert von ca. 13 nicht ohne drastische Schädigung überstehen. Zudem werden meist sehr aggressive Reduktionsmittel, wie beispielsweise Natriumdithionit (Hydrosulfit) oder Natriumhydrogensulfite, verwendet. Aus diesen Gründen hat sich die Küpenfärberei auch bei tierischen Fasern bis jetzt praktisch nicht durchgesetzt.

Es wurden bereits Versuche unternommen, die Hydrosulfite vor allem auch wegen der hohen Abwasserbelastung als Verküpfungsmittel in der Textilfärberei durch andere Reduktionsmittel abzulösen. In der EP 0 357 548 A1 wurden als geeigneter Ersatz Endiole empfohlen, die im Alkalischen die Farbstoffe praktisch wie Dithionit reduzieren, aber eine weitaus bessere Umweltverträglichkeit aufweisen. Diese Verfahren lassen sich aber weiterhin nur auf cellulosischen Fasern und nicht auf Keratinfasern anwenden, da immer noch ein pH-Wert von etwa 13 bei der Färbung erforderlich ist. Alternativ wurde in der DE 44 27 888 A1 für die Haarfärbung die Reduktion von Küpenfarbstoffen mit Laserlicht

vorgeschlagen. Dieses Verfahren ist jedoch wegen der Verwendung von Laserstrahlung in der Praxis nur schwer anwendbar.

Es bestand daher weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass eine einfache und schonende Färbung von Haaren mit Küpenfarbstoffen ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass man Färbungen mit Küpenfarbstoffen (wie zum Beispiel Indanthren-Farbstoffen) auch unter physiologisch verträglichen Bedingungen durchführen kann, wenn der pH-Wert vor der Färbung entsprechend eingestellt wird. Man erhält auf diese Weise gleichmäßige Haarfärbungen bei gleichzeitiger größtmöglicher Schonung der Haare. Außerdem ist hierbei ein sogenanntes Hellerfärben, unter teilweiser oder vollständiger Entfärbung des natürlichen Haarpigments Melanin während des abschließenden Oxidationsschrittes möglich.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zur Färbung von Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens einen mit einer im alkalischen Medium ein Endiol bildenden Verbindung reduzierten Küpenfarbstoff enthält und einen pH-Wert von 4 bis 11 aufweist.

Unter Küpenfarbstoffen im Sinne der Erfindung werden anthrachinoide Farbstoffe sowie gegebenenfalls nicht vorreduzierte Schwefelfarbstoffe verstanden. Als bevorzugte Farbstoffe sind zum Beispiel C.I. Vat Yellow 1 (C.I. 70600), C.I. Vat Yellow 2, C.I. Vat Yellow 3, C.I. Vat Yellow 4 (C.I. 59100), C.I. Vat Yellow 12 (C.I. 65405), C.I. Vat Yellow 13, C.I. Vat Yellow 17 (C.I. 65415), C.I. Vat Yellow 20 (C.I. 68420),

C.I. Vat Yellow 26, C.I. Vat Yellow 28 (C.I. 69000), C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Yellow 46, C.I. Vat Orange 1 (C.I. 59105), C.I. Vat Orange 2 (C.I. 59705), C.I. Vat Orange 3 (C.I. 59300), C.I. Vat Orange 7, C.I. Vat Orange 9 (C.I. 59700), C.I. Vat Orange 11 (C.I. 70805), C.I. Vat Orange 15 (C.I. 69025), C.I. Vat Orange 17 (C.I. 65415), C.I. Vat Orange 19 (C.I. 59305), C.I. Vat Red 10 (C.I. 67000), C.I. Vat Red 13 (C.I. 70320), C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 18 (C.I. 60705), C.I. Vat Red 23, C.I. Vat Red 28 (C.I. 65710), C.I. Vat Red 32, C.I. Vat Red 35 (C.I. 68000), C.I. Vat Violet 1 (C.I. 60010), C.I. Vat Violet 10, C.I. Vat Violet 15 (C.I. 63355), C.I. Vat Violet 16 (C.I. 65020), C.I. Vat Blue 4 (C.I. 69800), C.I. Vat Blue 6 (C.I. 69825), C.I. Vat Blue 20 (C.I. 59800), C.I. Vat Blue 21 (C.I. 67920), C.I. Vat Blue 25 (C.I. 70500), C.I. Vat Blue 26 (C.I. 60015), C.I. Vat Blue 29, C.I. Vat Blue 30 (C.I. 67110), C.I. Vat Blue 43, C.I. Vat Blue 64 (C.I. 66730), C.I. Vat Blue 66, C.I. Vat Green 1 (C.I. 59825), C.I. Vat Green 3 (C.I. 69500), C.I. Vat Green 9, C.I. Vat Green 11 (C.I. 69850), C.I. Vat Green 12 (C.I. 70700), C.I. Vat Brown 1 (C.I. 70800), C.I. Vat Brown 3 (C.I. 69015), C.I. Vat Brown 45 (C.I. 59500), C.I. Vat Black 16, C.I. Vat Black 25 (C.I. 69525), C.I. Vat Black 27 (C.I. 69005) oder C.I. Vat Black 29 (C.I. 65225) und deren Mischungen zu nennen. Derartige Farbstoffe werden unter anderem teilweise von der Firma Dystar (Frankfurt / Main) vertrieben. Weitere geeignete Küpenfarbstoffe finden sich unter anderem im Colour Index (C.I.), Dritte Auflage, 1971, publiziert von der Society of Dyers and Colourists in den Abschnitten Küpen- und Schwefelfarbstoffe („vat/sulphur dyes“).

Die Küpenfarbstoffe werden in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent eingesetzt.

Als Reduktionsmittel werden im alkalischen Medium Endiole (Endiolate) bildende Verbindungen eingesetzt, wie zum Beispiel Monohydroxyaceton, Dihydroxyaceton, Acetoin, Glutaroin, Adipoin, Glykolaldehyd, Benzoin, 2,3-Dihydroxyacrylaldehyd und Cycopentadiolon, wobei Acetoin, Monohydroxyaceton und Dihydroxyaceton besonders bevorzugt sind.

Als Alkalisierungsmittel für den Reduktionsschritt werden Natrium- oder Kaliumhydroxyd, oder Alkalosalze von aromatischen Monohydroxy- oder Polyhydroxyverbindungen, wie zum Beispiel Natrium- oder Kalium-phenolat oder Natrium- oder Kaliumkresolat eingesetzt. Der pH-Wert liegt für den Reduktionsschritt im Allgemeinen bei 10 bis 13.

Die Reduktionsmittel werden entweder in einer äquimolaren Menge oder in einem bis zu 50fachen molarem Überschuss -bezogen auf den Küpenfarbstoff- angewandt, besonders bevorzugt wird ein 3- bis 5facher molarer Überschuss.

Außerdem können bei der Reduktion organische Lösungsmittel zur Anwendung kommen in einer Konzentration von 0,1 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 5 und 50 Gewichtsprozent. Die organischen Lösungsmittel sollten mit Wasser eine homogene Phase bilden. Es kommen sowohl protische als auch aprotische, organische Lösungsmittel in Frage, wie zum Beispiel Ethanol, n-Propanol, Iso-propanol, n-Butanol, Glykole, wie zum Beispiel Ethyenglykol, Propylenglykol, Lactone, Lactame, Säureamide niedriger Carbonsäuren, Harnstoffe und Sulfone und Sulfoxide in Frage. Es können ebenfalls Mischungen dieser Lösungsmittel zum Einsatz kommen.

Zur Beschleunigung der Reduktion und zur Verbesserung des Aufziehens des Farbstoffes auf die Faser können gegebenenfalls kationische Verbindungen, vorzugsweise kationische Polymere, wie zum Beispiel Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, Polyquaternium-15, Polyquaternium-16, Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, Polyquaternium-29, Polyquaternium-31, Polyquaternium-35, Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-44, Polyquaternium-46, Polyquaternium-47, Polyquaternium-51, Polyquaternium-55, Polyquaternium-57, Quaternium-80, Hydroxypropylguar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, Guar-hydroxypropyltrimethylammonium-chlorid oder deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Polyquaternium-4 (Hydroxyethylcellulose-dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymer), Polyquaternium-7 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-acrylamid-Copolymer) und Polyquaternium-22 (Acrylsäure-Diallyldimethylammoniumchlorid-Copolymer).

Die kationischen Verbindungen werden in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,1 bis 1 Gewichtsprozent, eingesetzt.

Bei der im Anschluss an den Reduktionsschritt erfolgenden Färbung hat es sich als günstig erwiesen, Ammonium-Ionen zuzusetzen, beispielsweise in Form von wässrigem Ammoniak oder Ammoniumsalzen. Es können aber auch Amine, wie zum Beispiel Glucamine, Aminomethyl-

propanol, Monoethanolamin oder Triethanolamin, anorganische Basen, beispielsweise Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, zugesetzt werden.

Der stark alkalische pH-Wert der Farbmasse wird nach der Reduktion mit einer Säure oder einer hydrolytisch abspaltenden Substanz, beispielsweise einem Salz oder einem Ester auf einen physiologisch verträglichen Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10, eingestellt. Für die Einstellung des gewünschten pH-Wertes können beispielsweise Puffersysteme oder anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid oder Cetylacetat, verwendet werden.

Dem erfindungsgemäßen Färbemittel können nach dem Reduktionsschritt auch übliche Oxidationsfarbstoffvorstufen zugesetzt werden.

Als geeignete Oxidationsfarbstoffvorstufen können beispielsweise die folgenden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und mit sich selbst kuppelnden Verbindungen genannt werden:

(i) Entwicklersubstanzen: 1,4-Diamino-benzol (p-Phenyldiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diamino-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin,

4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, allein oder im Gemisch miteinander.

(ii) Kupplersubstanzen: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol,

2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion, allein oder im Gemisch miteinander.

(iii) Mit sich selbst kuppelnde Verbindungen: 2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder 2-Propylamino-5-aminopyridin.

Die Gesamtmenge der in dem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorstufen können etwa 0,01 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,2 bis 6 Gewichtsprozent betragen.

Zur Erzielung bestimmter Farbnuancen können ferner auch übliche natürliche und/oder synthetische direktziehende Farbstoffe, beispielsweise sogenannte Pflanzenfarbstoffe wie zum Beispiel Henna, Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe, in dem Färbemittel enthalten sein.

Als geeignete synthetische Farbstoffe können beispielsweise genannt werden: 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoësäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol

(HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-amino]-benzoësäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxy-ethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxy-propoxy)-3-methyl-amino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Di-hydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol

(HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 1,4-Di[(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-4-methyl-amino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Amino-ethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)-amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Amino-propyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]-phenoxyazin-7-iun-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethyl-amino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)-phenothiazin-5-iun-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxy-ethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethyl-amino)phenyl][4-(methyl-amino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)-dibenzopyranium-9-yl]-benzoësäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)-(4-amino-3-methyl-phenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-

nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)-azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxy-phenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)-phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), 1-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-3-methyl-4-[(4-nitro-phenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)-azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-benzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)-azo]-pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)-amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7),

4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzol-sulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2, 4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoësäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxy-naphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-

disulfophenyl)carbenium-inneres salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfon-säure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalin-disulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), alleine oder in Kombination miteinander.

Die Gesamtmenge der direktziehenden Farbstoffe kann in dem erfindungsgemässen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gewichtsprozent betragen, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gewichtsprozent.

Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemässen Färbemittel enthalten sein können, sind unter

anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

Darüberhinaus können in dem erfindungsgemäßen Mittel Antioxidantien wie zum Beispiel Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Ethylendiamino-tetraacetat oder Nitriloessigsäure, in einer Menge von bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein. Parfümöl können in der erfindungsgemäßen Farbträgermasse in einer Menge von bis zu etwa 1 Gewichtsprozent enthalten sein. Selbstverständlich kann das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel gegebenenfalls weitere, für Haarfärbemittel übliche Zusätze, wie zum Beispiel Verdickungsmittel, beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure, Pflanzen Gums, Cellulose- und Stärkederivate, Algenpolyasaccharide, amphiphile Assoziativverdicker, desweiteren Konservierungsstoffe; Antioxidantien, beispielsweise Natriumsulfit, Thioglykolsäure oder Ascorbinsäure; Komplexbildner; Lösungsmittel wie Wasser, oder wie bereits beschrieben niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol und Isopropanol, oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, oder auch Sorbitol und Netzmittel oder Emulgatoren, aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen und weiterhin Weichmacher; Vaseline; Silikonöle, Paraffinöl, Polysorbate und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe, wie kationische Polymere oder Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Vitamine, Pantothensäure und Betain, Salze, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, enthalten. Die

erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Mittel wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Zubereitung, beispielsweise als verdickte Lösung, als Emulsion, als Creme, als Aerosol-Schaum oder als Gel, konfektioniert.

Die reduzierte Färbemittelzubereitung ist möglichst in der reduzierten Form zu stabilisieren und vor Luftsauerstoff zu schützen. Dies kann durch geeignete Verpackung, Schutzgas und Zusatz von schützenden und/oder stabilisierenden Substanzen oder Veresterung (sogenannte Leukoküpenfarbstoffester hergestellt mit Chloroschwefelsäure) erreicht werden. Schützende oder stabilisierende Verbindungen sind zum Beispiel kationische Verbindungen, beispielsweise Polymere, Tenside oder Metallionen wie zum Beispiel Zink.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen intensiven Färbung auf den Haaren ist es von Vorteil, die reduzierte Farbstoffform auch während des Färbe- prozesses vor Luftsauerstoff zu schützen. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass man eine Plastikkappe mit über die ganze Fläche verteilten Ventilöffnungen über das feuchte Haar stülpt. Über die etwa 5 bis 10 Ventile kann man so eine relativ flüssige Färbemischung unter die Plastikhaube „spritzen“ und dann von aussen möglichst gut verteilen und einmassieren. Ebenfalls ist die Verwendung einer Plastikhaube mit kleinen Löchern möglich, durch die man mit Hilfe einer Einfülldüse einen Aerosolschaum unter die Abdeckung auf die Haare

aufträgt und anschließend durch Massieren verteilt. Außerdem ist bei oxidationsunempfindlicheren Rezepturen auch ein Auftragen der Färbemischung und anschließendes Abdecken mit beispielsweise einer Plastikhaube oder langsame Luftoxidation ohne Abdecken möglich.

Nach einer Einwirkungszeit von etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, bei etwa 15 bis 60 °C, vorzugsweise 20 bis 45 °C, wird die Färbung oxidativ „entwickelt“. Hierzu kommen als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Färbung neben einfacher Luftoxidation insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Form einer 1- bis 12prozentigen, vorzugsweise einer 1,5- bis 6prozentigen, wässrigen Lösung in Betracht. Das Mischungsverhältnis von Färbemittel zu Oxidationsmittel ist abhängig von der Konzentration des Oxidationsmittels und beträgt in der Regel etwa 5:1 bis 1:2, vorzugsweise 1:1, wobei der Gehalt an Oxidationsmittel in der erhaltenen Mischung aus Färbemittel und Oxidationsmittel vorzugsweise etwa 0,5 bis 8 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 4 Gewichtsprozent, beträgt. Man lässt das Oxidationsmittel solange einwirken bis der Farbstoff wieder in seiner unlöslichen Pigmentform vorliegt (in der Regel etwa 2 bis 5 Minuten) und so waschstabil am Haar fixiert ist. Man kann allerdings die Einwirkzeit des Oxidationsmittels je nach gewünschtem Aufhellungsgrad verlängern. Werden Aufstellungen des Naturpigments um mehr als zwei Stufen gewünscht können auch Persulfate oder Mischungen aus Persulfaten und Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen verwendet werden. Vorzugsweise werden in diesem Fall alkalische Persulfat/Peroxid-Zubereitungen verwendet.

Im Anschluss an den Färbevorgang spült man das Haar mit Wasser aus und trocknet sie. Gegebenenfalls kann das Haar zusätzlich mit einem

Shampoo gewaschen und eventuell mit einem sauer eingestellten Konditioner nachgespült werden. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern ohne diesen hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: Färbemischung

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Yellow 5GF (C.I. Vat Yellow 46)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
3,0 g	Acetoin
68,5 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 9,9 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Emulsion einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen.

Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige hellgelbe Färbung.

Beispiel 2: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Golden Yellow RK (C.I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
3,0 g	Acetoin
68,5 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige goldgelbe Färbung.

Beispiel 3: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Brilliant Red LGG (C.I. Vat Red 32)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
3,0 g	Acetoin
68,5 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 52 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige rote Färbung.

Beispiel 4: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Brilliant Green FBB (C.I. Vat Green 1; C.I. 59825)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
68,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 35 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige grüne Färbung.

Beispiel 5: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Blue CLF (C.I. Vat Blue 66)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminetetraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
68,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 35 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 5 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige blaue Färbung.

Beispiel 6: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Golden Yellow RK (C.I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
58,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Ammoniumsulfat in 10 g Wasser auf 9,8 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 2 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige gelbe Färbung.

Beispiel 7: **Färbemischung**

10,0 g	Propylenglykol
1,0 g	Golden Yellow RK (C. I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Polyquaternium-7 (8%ige wäßrige Lösung)
3,0 g	Natriumchlorid
0,1 g	Ethylendiaminetetraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin
65,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5g Milchsäure(90%ige wäßrige Lösung) auf 9,8 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 2 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige gelbe Färbung.

Beispiel 8: **Färbemischung**

58,0 g	Glycerin (86%ige wässrige Lösung)
1,0 g	Brilliant Green FBB (C.I. Vat Green 1; C.I. 59825)
23,4 g	Wasser
12,0 g	Natriumhydroxyd (10%ige wässrige Lösung)
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,0 g	Acetoin

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 1,5 Stunden lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g 90 %iger Milchsäure auf 9,8 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf gebleichte Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 2 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige grüne Färbung.

Beispiel 9: **Färbemischung**

10,00 g	Propylenglykol
1,00 g	Golden Yellow RK (C.I. Vat Orange 1; C.I. 71105)
12,00 g	Natriumhydroxyd (10%ige wäßrige Lösung)
0,1 g	Ethylendiaminoteraacetat-Dinatriumsalz
3,00 g	Acetoin
71,4 g	Wasser

Die vorgenannten Substanzen werden gemischt und 20 Minuten lang bei 40 °C stehen gelassen. Anschließend wird der pH-Wert mit 2,5 g Milchsäure (90%ige wäßrige Lösung) auf 10,0 eingestellt.

10 g des so erhaltenen Gemisches werden anschließend auf mittelblonde Naturhaare aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einer Plastikhaube oder Plastikfolie abgedeckt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C werden zusätzlich 10 g einer 1:2 Mischung aus einem persulfathaltigen Blondierpulver und einer 9%igen wäßrigen Wasserstoffperoxyd-Lösung einmassiert und 30 Minuten lang einwirken gelassen. Anschließend spült man das Haar mit Wasser aus, shampooiert und spült sodann mit einem sauren Konditioner und trocknet es abschließend.

Das Haar erhält eine gleichmäßige leuchtend goldgelbe Färbung.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangeaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur Färbung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen mit einer im alkalischen Medium ein Endiol bildenden Verbindung reduzierten Küpenfarbstoff enthält und einen pH-Wert von 4 bis 11 aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die im alkalischen Medium ein Endiol bildende Verbindung ausgewählt ist aus Monohydroxyaceton, Dihydroxyaceton, Acetoin, Glutaroin, Adipoin, Glykolaldehyd, Benzoin, 2,3-Dihydroxyacrylaldehyd und Cycopentadiolon.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die im alkalischen Medium ein Endiol bildende Verbindung bezogen auf den Küpenfarbstoff in einer äquimolaren Menge oder einem bis zu 50fachen Überschuss enthalten ist .
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass der Küpenfarbstoff ausgewählt ist aus C.I. Vat Yellow 1, C.I. Vat Yellow 2, C.I. Vat Yellow 3, C.I. Vat Yellow 4, C.I. Vat Yellow 12, C.I. Vat Yellow 13, C.I. Vat Yellow 17, C.I. Vat Yellow 20, C.I. Vat Yellow 26, C.I. Vat Yellow 28, C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Yellow 46, C.I. Vat Orange 1, C.I. Vat Orange 2, C.I. Vat Orange 3, C.I. Vat Orange 7, C.I. Vat Orange 9, C.I. Vat Orange 11, C.I. Vat Orange 15, C.I. Vat Orange 17, C.I. Vat Orange 19, C.I. Vat Red 10, C.I. Vat Red 13, C.I. Vat Red 14, C.I. Vat Red 15, C.I. Vat Red 18, C.I. Vat Red 23, C.I. Vat Red 28, C.I. Vat Red 32, C.I. Vat Red 35, C.I. Vat Violet 1, C.I. Vat Violet 10,

C.I. Vat Violet 15, C.I. Vat Violet 16, C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 6, C.I. Vat Blue 20, C.I. Vat Blue 21, C.I. Vat Blue 25, C.I. Vat Blue 26, C.I. Vat Blue 29, C.I. Vat Blue 30, C.I. Vat Blue 43, C.I. Vat Blue 64, C.I. Vat Blue 66, C.I. Vat Green 1, C.I. Vat Green 3, C.I. Vat Green 9, C.I. Vat Green 11, C.I. Vat Green 12, C.I. Vat Brown 1, C.I. Vat Brown 3, C.I. Vat Brown 45, C.I. Vat Black 16, C.I. Vat Black 25, C.I. Vat Black 27, C.I. Vat Black 29 und deren Mischungen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass der Küpenfarbstoff in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eingesetzt werden.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine kationische Verbindung enthält.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Verbindung ausgewählt ist aus Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, Polyquaternium-15, Polyquaternium-16, Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, Polyquaternium-29, Polyquaternium-31, Polyquaternium-35, Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-44, Polyquaternium-46, Polyquaternium-47, Polyquaternium-51, Polyquaternium-55, Polyquaternium-57, Quaternium-80, Hydroxypropylguar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und deren Mischungen.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Verbindung in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen und/oder natürliche oder synthetische direktziehende Farbstoffe enthält.
10. Verwendung von im stark alkalischen Medium (pH 10-13) mit im alkalischen Medium Endiole bildenden Verbindungen vorreduzierten Küpenfarbstoffen (Leukoküpenfarbstoffen) zur Färbung von Haaren bei einem pH-Wert von 4 bis 11.
11. Verfahren zum Färben von Haaren, bei dem im stark alkalischen Medium (pH = 10-13) mit im alkalischen Medium Endiole bildenden Verbindungen vorreduzierte Küpenfarbstoff bei einem physiologisch verträglichen pH-Wert (pH = 4-11) auf das Haar aufgetragen werden und nach einer Einwirkungszeit von 1 bis 60 Minuten bei 15 bis 60 °C mit Luftsauerstoff oder einem Oxidationsmittel zu einem unlöslichen Pigment zurückoxidiert werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin und Natriumborat, Persulfaten und deren Mischungen.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Mittel zur Färbung von Haaren, welches mindestens einen mit einer im alkalischen Medium ein Endiol bildenden Verbindung reduzierten Küpenfarbstoff enthält und einen pH-Wert von 4 bis 11 aufweist, sowie ein Verfahren zum Färben von Haaren unter Verwendung dieses Mittels bei einem physiologisch verträglichen pH-Wert und anschließende Rückoxidation des Küpenfarbstoffes.